第 27 卷 第 1 期 腐蚀科学与防护技术 Vol.27 No.1
2015年 1 月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Jan. 2015

核电站蒸汽发生器传热管用Inconel合金在高温高压水中的腐蚀行为研究

汪 峰[1,2] Thomas M. Devine[3]

1. 国核 (北京) 科学技术研究院核电燃料与材料研究所 北京 100029;
2. 国家能源核级锆材研发中心 北京 100029;
3. Department of Material Science and Engineering, University of California, Berkeley, CA 94720, USA

摘要：研究了核电站蒸汽发生器传热管用合金材料在模拟压水堆一回路水环境中形成的腐蚀氧化膜，首次获得了原位振动光谱。Inconel 600合金的拉曼谱中存在3个峰，540 和610 cm^{-1}拉曼峰源自于表面生成的Cr_2O_3氧化膜，670 cm^{-1}峰对应于表面生成的$FeCr_2O_4$尖晶石产物，随着电位的增加，670 cm^{-1}峰的相对强度显著增强。Inconel 690合金的表面氧化膜由Cr_2O_3构成，不含NiO或尖晶石成份。Inconel 600合金发生应力腐蚀开裂 (SCC) 的敏感性与其表面氧化膜的变化存在关联性。Inconel 690合金尚未发现SCC现象，这与其表面生成的稳定的氧化膜有关。

关键词：高温高压水 蒸汽发生器传热管 因科镍合金 腐蚀行为
中图分类号：TG172.82 **文献标识码：**A **文章编号：**1002-6495(2015)01-0019-06

Corrosion Behavior of Inconel Alloys of Nuclear Power Steam Generator Tube in High-temperature and High-pressure Water

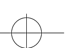
WANG Feng[1,2], Thomas M. Devine[3]

1. Division of Nuclear Materials and Fuel, State Nuclear Power Research Institute, Beijing 100029, China;
2. National Energy R&D Center of Nuclear Grade Zirconium Materials, Beijing 100029, China;
3. Department of Material Science and Engineering, University of California, Berkeley, CA 94720, USA

Abstract: In this study, we have acquired *in-situ* vibrational spectra of oxides formed on inconel alloys of steam generator tube in simulated primary water (PW) of pressurized water reactor (PWR). There are three Raman peaks for the oxidized Inconel 600. The peaks at 540 and 610 cm^{-1} are attributed to a formation of Cr_2O_3, and 670 cm^{-1} peak is corresponding to $FeCr_2O_4$ spinel. As the potential increases, the relative intensity of 670 cm^{-1} peak increases. The surface film of Inconel 690 consisted of Cr_2O_3 solely. Stress corrosion cracking (SCC) of Inconel 600 is correlating with the changing of its surface film. A stable surface film formed on Inconel 690 might be responsible for its excellent SCC resistance.

Key words: high-temperature and high-pressure water, steam generator tube, Inconel alloy, corrosion behavior

定稿日期：2014-10-17
作者简介：汪峰，男，1977年生，博士
通讯作者：汪峰，E-mail：wangfeng7@snptc.com.cn，研究方向为核电材料腐蚀
DOI：10.11903/1002.6495.2014.279



1 前言

Inconel 600合金是一种耐高温抗腐蚀的工程材料[1]。合金中Ni的含量不少于72%，高的Ni含量使其具有较好的抗氯离子应力腐蚀开裂的能力[2]，Cr含量约为14%~17%，因此在高温氧化环境中的耐腐蚀能力较强[3]。Inconel 600合金的力学性能和加工性能优异，广泛应用于化工生产、食品加工[4]、热处理、核电蒸汽发生器[5]等。

Inconel 690是另一种重要的镍基合金，其Cr含量为27%~31%，在苛性溶液以及高温环境中具有良好的抗腐蚀能力[6]。Inconel 690合金具有较好的蠕变-断裂强度、金属学稳定性、韧性、以及可加工能力，有优良的抗高温高压水应力腐蚀开裂能力[7]，应用于蒸汽发生器传热管、管支撑板、以及其它核电站关键部件材料[8]。

在过去的几十年中，Inconel 600合金被用作压水堆核电站蒸汽发生器传热管的标准材料，但是，Inconel 600合金容易发生应力腐蚀开裂问题(SCC)，对核电站的安全性造成很大威胁[9]。应力腐蚀开裂与合金材料的表面氧化膜有关，Scott[10]提出了Inconel 600合金的内氧化机制。与Inconel 600合金相比，Inconel 690合金表现出较好的抗应力腐蚀开裂的能力[11]。目前，在使用Inconel 690合金作为蒸汽发生器传热管材料的核电站中，尚未发现Inconel 690合金应力腐蚀开裂的问题。

应力腐蚀开裂敏感性与表面生成氧化膜密切相关。Flis[12]研究了低碳钢在硝酸盐溶液中的SCC现象，发现，当表面生成γ-Fe_2O_3时，材料具有较高的SCC速率；而当表面生成Fe_3O_4氧化膜时，隔断了裂纹生长，SCC被阻止。Cubicciotti[13]对沸水堆蒸汽管道不锈钢的SCC问题进行了研究，证实不锈钢在还原性环境中，表面生成稳定的$FeCr_2O_4$尖晶石，SCC得以缓解；在氧化性环境中，表面的稳定性氧化物为Fe_2O_3，SCC问题变得严重。从$FeCr_2O_4$到Fe_2O_3的稳定态转变电位，与材料SCC速率出现快速增长的电位相一致，因此认为，表面氧化膜的变化是影响SCC的关键因素之一。

Combrade等[14]研究了600合金与690合金在360°C高温高压水环境中生成的氧化膜，两者的成份类似但氧化物含量有所区别。氧化膜由富Cr的内层与无Cr的外层所组成，富Cr内层又分成两个子层，其中，金属基体侧子层为Cr_2O_3或$(Cr, Fe)_2O_3$，溶液侧子层为富Cr的尖晶石结构，无Cr外层由无规则的晶粒构成，其成份主要为$(Ni_xFe_{1-x})Fe_2O_4$铁素体。Machet等[15]采用X射线光电子能谱方法，研究了Inconel 600合金氧化膜的早期生成情况(0.4~4 min)，氧化膜的内层为Cr_2O_3，外层由$Cr(OH)_3$以及很少量的$Ni(OH)_2$构成；当腐蚀时间达4~8 min时，氧化膜结构的内层为Cr_2O_3，外层为$Ni(OH)_2$。Sennour等[16]通过透射电子显微镜研究了690合金在325 ℃高温高压水中的腐蚀氧化膜，氧化膜的内层为连续的$Ni_{(1-x)}Fe_xCr_2O_4$尖晶石，一些Cr_2O_3结节物出现在金属基体与尖晶石之间的界面上；外层则由$Ni_{(1-z)}Fe_{(2+z)}O_4$尖晶石晶粒所构成。

现有的关于高温高压水腐蚀氧化膜的研究方法主要为非原位的表征技术，在非原位的表征过程中，样品需要经历降温、空气暴露、表征前制样等一系列过程，腐蚀氧化膜有可能已经发生了变化，从而造成了实验结果的不确定性。本文采用原位表面增强型拉曼光谱技术，研究了模拟压水堆一回路工况条件下Inconel 600合金与Inconel 690合金表面生成的氧化膜，并对实验结果进行了讨论。

2 实验方法

高压釜采用Grade-II钛合金材料制成，直径为102 mm，高度为82 mm。测试腔体的直径20 mm，高度60 mm。高压釜采用电加热棒加热，釜内温度320 ℃，釜内的压力保持在15 MPa左右，模拟压水堆一回路工况压力条件。高压釜带有透明的宝石观测窗口，为防止高温条件下窗口破裂，密封釜盖时，需要尽量减小应力。水溶液中含有1200 mg/kg H_3BO_3和2 mg/kg LiOH。溶液中所通的气体为96%的N_2与4%的H_2的混合气体。根据EPRI Chem WORKS™ pH Calculator的计算结果，320 ℃条件下水溶液的pH值为7.2。

电化学实验采用Potentiostats Reference 600电化学工作站进行，参比电极为金属铂，表面积1.2 cm^2，对电极为金属铂，表面积1.2 cm^2。工作电极为测试样品。

拉曼表征系统的激光器波长为632.8 nm (Spectra-physics Model 127)。从样品出来的散射光被收集并转换成平行光束，经过一个全息超级切口过滤器(HSNF-632.8-2.5)，去除散射光的弹性光谱部分。光谱仪的衍射光栅精度为1200格/mm。拉曼散射光由CCD照相仪记录，CCD经液氮冷却、温度维持在140 K。测量时光谱曝光时间为50 s，光谱仪的有效带宽为4.2 cm^{-1}。拉曼散射信号较弱，为了增强拉曼散射信号，在样品表面通过电化学方法淀积一层金纳米颗粒。电化学溶液为0.5 mmol/L $AuCl_3$，参比电极为标准甘汞电极，对电极为铂金，面积6.25 cm^2，电化学淀积设备为EG&G Model 173，金颗

粒的大小控制在50 nm左右，详细的制备方法见参考文献[17,18]。膜的表面镀金后对氧化膜等没有影响。在入射激光时变电磁场的作用下，金纳米颗粒的表面附近会产生激子，当表面激子与入射激光产生耦合时，拉曼光谱强度增大约10^6倍。

试样取Inconel 600和Inconel 690合金块状材料，经抛光清洗，表面淀积一层金纳米颗粒后载入高压釜。高压釜加热至320 ℃，加热平均速率为1 ℃/min，升温过程中样品所加电压为−1.8 V (vs. SHE)，以去除样品表面的预氧化物。当温度稳定在320 ℃时，外加电压−0.9 V，极化样品10 min后测量拉曼光谱。然后将电压降为−1.8 V，时间10 min，去除样品在极化过程中形成的氧化物后，将电压设为−0.85 V，极化10 min后测量拉曼光谱。再将电压降为−1.8 V，极化10 min去除表面氧化物后，将极化电压设为−0.8 V，10 min后测量拉曼光谱。循环重复上述过程，每次电压增幅为0.05 V，直至电压升为−0.5 V，极化10 min测得拉曼光谱后，完成实验。

所测得的拉曼光谱中均包含1个背景成分，为了能够清晰地反映出氧化膜的拉曼峰特征，背景成分需去除。由于氧化膜的拉曼峰主要位于400~700 cm^{-1}范围内，可以采用一条斜线作为去除背景的近似基准线[19]。采用Origin™软件对去除背景后的拉曼光谱进行曲线拟合，获得峰位、峰高、峰宽、积分面积等数据。

3 结果与讨论

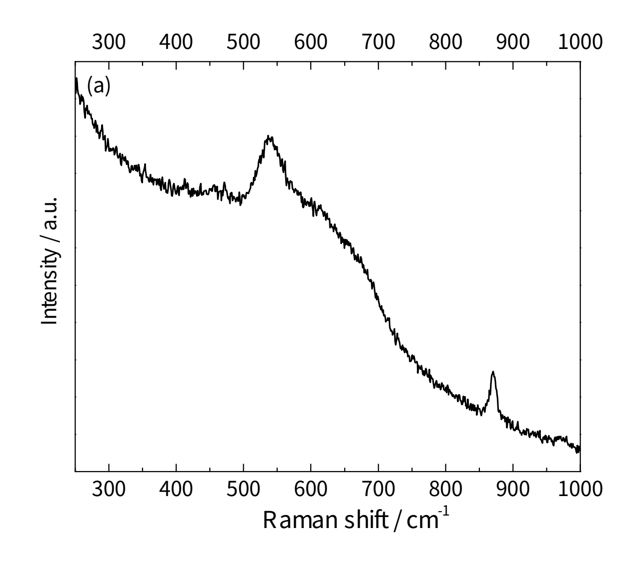
3.1 Inconel 600合金

图1是Inconel 600样品的表面增强型拉曼光谱 (SERS) 测量结果，极化电位为−0.7 V。光谱中出现的450 cm^{-1}峰源自高压釜宝石窗口的拉曼散射拉曼[20]，880 cm^{-1}峰是溶液中硼离子的A_1对称拉伸振动模式[21,22]。拉曼光谱中有3个拉曼峰来自于样品表面氧化膜，分别位于540，610和670 cm^{-1}。其中540和610 cm^{-1}拉曼峰源自表面生成的Cr_2O_3氧化膜[23]。670 cm^{-1}拉曼峰对应于表面生成的$FeCr_2O_4$尖晶石产物[24,25]。

Inconel 600合金表面Cr_2O_3氧化膜的出现与其他研究者采用非原位方法所得出的结果相一致。Machet等[15]用X射线光电子能谱 (XPS) 和扫描隧道显微镜 (STM) 研究了在高温高压水中表面氧化膜的生长行为及其结构特征，证实氧化膜内层为保护性的Cr_2O_3薄膜。Marchetti等[26]通过透射电子显微镜 (TEM) 在合金/氧化物界面处发现了准均匀分布的Cr_2O_3结节物。

表面生成的尖晶石结构同样也被其他研究者所证实。Panter等[27]发现氧化物的外层结构为不连续的$Ni(Cr, Fe)_2O_4$晶粒。Kim[28]检测到$Ni(Fe)Cr_2O_4$和$NiFe_2O_4$尖晶石的生成。Marchetti等[26]则通过显微光助电化学技术证实了尖晶石氧化物成份为$Ni_{1-x}Fe_xCr_2O_4$。

图2是样品极化电位增加到E=−0.5 V时测得的SERS光谱结果。图中存在的3个拉曼峰位于540、610和670 cm^{-1}，分别对应Cr_2O_3和$FeCr_2O_4$尖晶石产物。与图1相比较可知，当样品极化电位从−0.7 V增加到−0.5 V时，670 cm^{-1}拉曼峰的相对强度得到显著增强，表明腐蚀氧化膜中$FeCr_2O_4$尖晶石与Cr_2O_3的相对含量发生了变化。Scott[10]提出，Inconel 600在E=−0.7 V时存在SCC，在E=−0.5 V时未发现SCC (pH=7.2；320 ℃)。因此，Inconel 600合金SCC敏感性与其腐蚀氧化膜的变化可能存在一定的关联性。



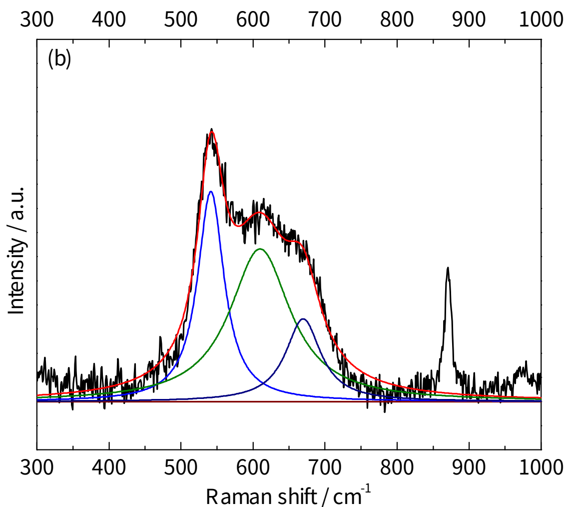


图1 电位E=−0.7 V时Inconel 600的拉曼光谱及经过背景去除和光谱拟合后的结果

Fig.1 SERS for Inconel 600 at E=−0.7 V (a) and after background subtraction and peak fitting (b)

3.2 Inconel 690合金

图3a为Inconel 690合金SERS光谱测量结果，极化电位为-0.7 V。图中出现一个540 cm^{-1}强峰和一个610 cm^{-1}弱峰。由上述分析可知，540和610 cm^{-1}峰归因于合金表面生成的Cr_2O_3氧化膜[23]。拉曼光谱中没有观察到其它峰的出现，因此，Inconel 690的腐蚀氧化膜由单一的Cr_2O_3构成。

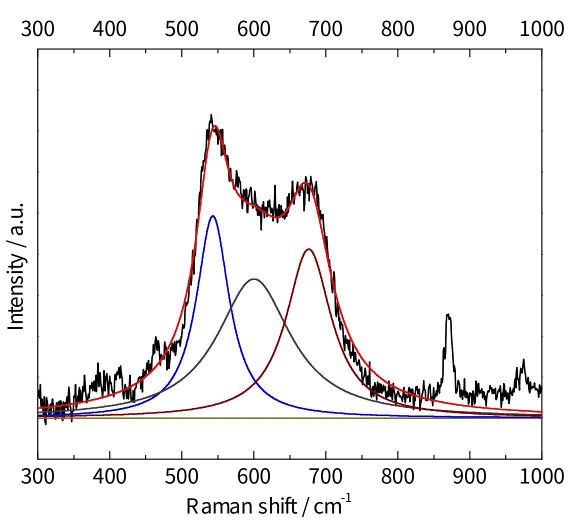


图2 电位 *E*=−0.5 V时Inconel 600的拉曼光谱

Fig.2 SERS for Inconel 600 at *E*=−0.5 V

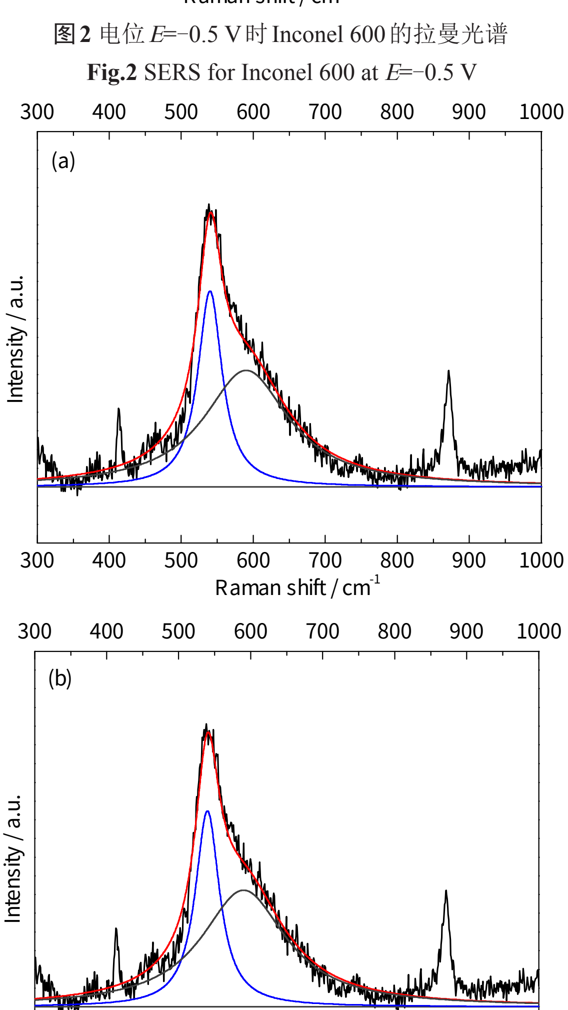


图3 电位 *E*=−0.7和−0.5 V时Inconel 690的拉曼光谱

Fig.3 SERS for Inconel 690 at *E*=−0.7 V (a) and −0.5 V (b)

极化电位增加到-0.5 V时测得的SERS光谱结果如图3b所示。图中的540 cm^{-1}强峰和一个610 cm^{-1}弱峰对应于Cr_2O_3氧化膜。通过与图3a的对比发现，拉曼峰的峰位、峰宽、峰积分面积等都没有发生明显变化。说明当极化电位从-0.7 V增加到-0.5 V时，样品的腐蚀氧化膜没有发生变化。目前，核电站蒸汽发生器传热管用Inconel 690合金尚未发现SCC问题，这可能与其表面生成的稳定的Cr_2O_3氧化膜有关。

3.3 拉曼光谱的定量分析

880 cm^{-1}峰源自溶液中硼离子的对称性拉伸振动模式，其峰位、峰宽和积分面积均不随样品所加电压的改变而变化[21,22]，因此可将880 cm^{-1}峰作为数据校正参考标准。将测得的氧化膜拉曼峰的积分面积除以880 cm^{-1}峰的积分面积，从而得到积分面积比值，目的是消除不同的拉曼光谱测量过程中的实验误差。因此，经校准后的峰积分面积比值，不仅可较为准确地反映所生成的氧化膜的含量，而且使不同的拉曼测试之间具备了可比性。

图4为Inconel600合金拉曼光谱的定量分析结果。随着电压从-0.9 V增加到-0.5 V，610 cm^{-1}与880 cm^{-1}峰积分面积比值呈总体上升的趋势，图4a表明，610 cm^{-1}峰的积分面积变化是非线性的，这种非线性的变化关系归因于实验过程中样品在高温高压水中出现的位置移动以及光谱表征面积的变化。

有研究[23]表明，Cr_2O_3和NiO在540 cm^{-1}处均存在拉曼峰[23]；610 cm^{-1}峰则完全来自Cr_2O_3[23]。可以用610 cm^{-1}/540 cm^{-1}峰积分面积之比来揭示Cr_2O_3和NiO对540 cm^{-1}峰的相对贡献大小。如果610 cm^{-1}/540 cm^{-1}比值为零，氧化膜完全由NiO构成，540 cm^{-1}峰完全来自NiO。随着610 cm^{-1}/540 cm^{-1}比值的增加，Cr_2O_3对540 cm^{-1}峰的贡献增加，NiO的相对贡献减弱。图4b所示的是Inconel 600合金610 cm^{-1}/540 cm^{-1}比值与所加电位之间的关系，该比值的总体趋势是基本维持在1.36左右不变，偏差值为0.22。这表明540 cm^{-1}峰很可能完全来自样品表面生成的Cr_2O_3薄膜。

图4c所示的是670 cm^{-1}/880 cm^{-1}比值与电位之间的关系。670 cm^{-1}对应于表面生成的$FeCr_2O_4$尖晶石[24,25]。结果显示，从总体趋势上看，随着电位的增加，样品表面的$FeCr_2O_4$尖晶石生成量增加。

图5为Inconel 690合金在模拟压水堆一回路水环境条件下腐蚀氧化膜的拉曼光谱分析结果。610 cm^{-1}/

880 cm^{-1}峰积分面积之比与电位的关系如图5a所示，可以看出，随着电位的增加，该比值呈非单调性变化，这可能是由于样品位置在不同的时间出现移动所造成的，从总体趋势上看，610 cm^{-1}/880 cm^{-1}比值随着电位的增加而减小。

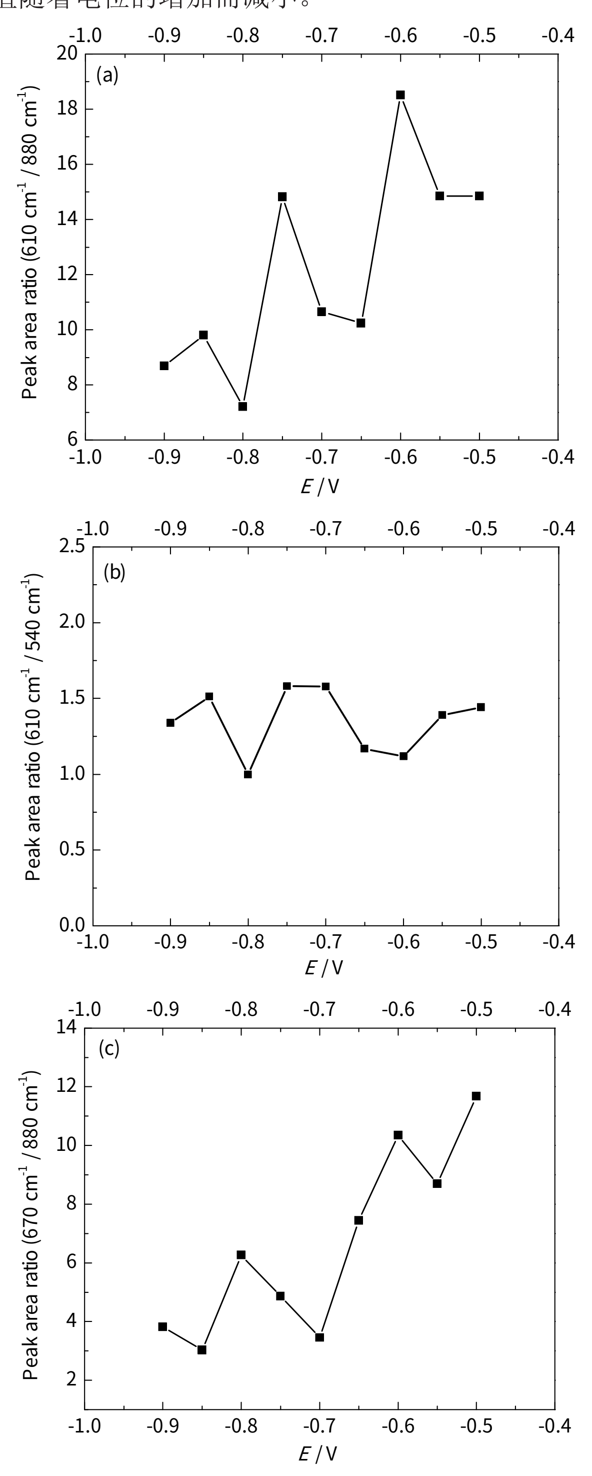


图4 Inconel 600合金610 cm^{-1}/880 cm^{-1}, 610 cm^{-1}/540 cm^{-1}和670 cm^{-1}/880 cm^{-1}积分面积比值与所加电位的关系

Fig.4 Integrated area ratio of 610 cm^{-1}/880 cm^{-1} (a) 610 cm^{-1}/540 cm^{-1} (b) and 670 cm^{-1}/880 cm^{-1} (c) for Inconel 600 as a function of applied potential

一般情况而言，随着电位的增加，氧化膜变厚，610 cm^{-1}峰应该增强。这与拉曼光谱实际测量结果似乎是不一致的。一种可能的解释是：电位的增加会使氧化膜发生脱氢反应，较大的正电位将驱使氢离子离开氧化膜。处于低电位时，表面氧化膜成份为CrOOH；高电位时，CrOOH转变成Cr_2O_3。CrOOH与Cr_2O_3具有相似的结构，能够产生相似的拉曼光谱，如果Cr_2O_3的拉曼散射截面比CrOOH的小，那么当电位增加、CrOOH转变成Cr_2O_3的时候，拉曼光谱的强度就会减弱。由于目前尚未清楚它们的拉曼散射截面是否不同，本工作给出的解释还处于没有经过检验的假设阶段。

图5b表明610 cm^{-1}/540 cm^{-1}比值与电位之间没有明显的依赖关系，峰积分面积之比的总体趋势是维持在1.8左右不变，偏差值为0.2。因此，Inconel 690合金拉曼光谱的540 cm^{-1}峰很可能完全来自于Cr_2O_3，腐蚀氧化膜中不含NiO成份。与Inconel 600

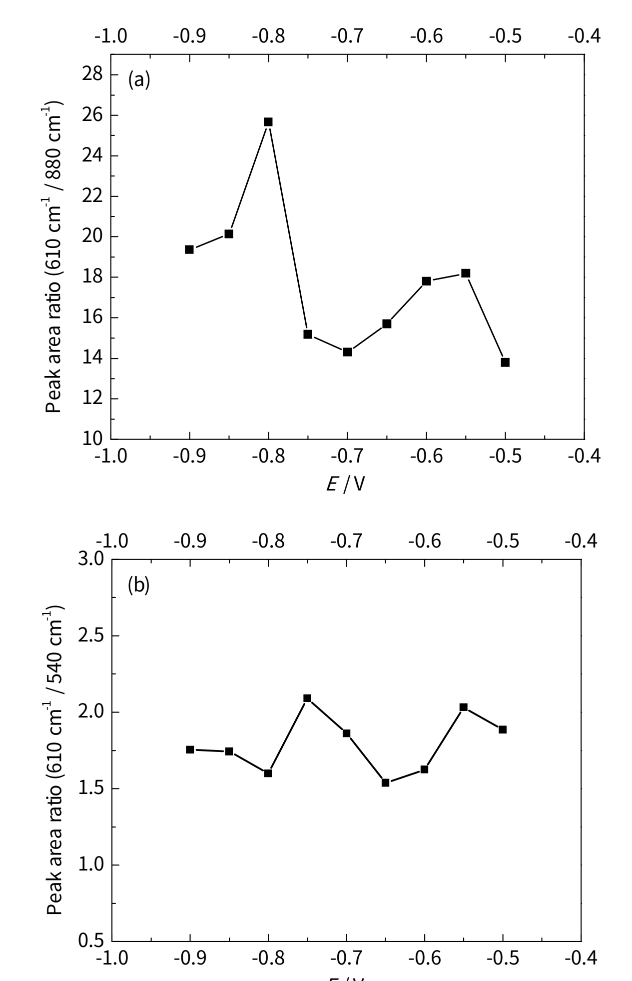
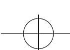
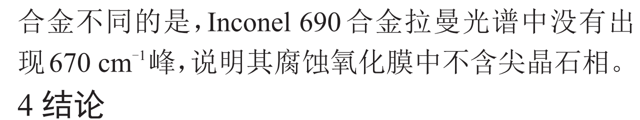


图5 Inconel 690合金610 cm^{-1}/880 cm^{-1}和610 cm^{-1}/540 cm^{-1}积分面积比值与所加电位的关系

Fig.5 Integrated area ratio of 610 cm^{-1}/880 cm^{-1} (a) and 610 cm^{-1}/540 cm^{-1} (b) for Inconel 690 as a function of applied potential





合金不同的是，Inconel 690 合金拉曼光谱中没有出现 670 cm^{-1}峰，说明其腐蚀氧化膜中不含尖晶石相。

4 结论

(1) Inconel 600 合金拉曼光谱存在 3 个峰，其中 540 和 610 cm^{-1}峰来自 Cr_2O_3氧化膜，670 cm^{-1}峰来自 $FeCr_2O_4$尖晶石产物。

(2) 当样品电位从−0.7 V增加到−0.5 V时，670 cm^{-1}峰的相对强度显著增强，说明腐蚀氧化膜中 $FeCr_2O_4$尖晶石与 Cr_2O_3的相对含量发生了变化。

(3) Inconel 600 合金在 E=−0.7 V 和 E=−0.5 V 时具有不同的 SCC 敏感性，这与其腐蚀氧化膜的变化可能存在一定的关联。

(4) Inconel 690 合金的腐蚀氧化膜成份为 Cr_2O_3，当电位从−0.7 V增加到−0.5 V时，氧化膜没有发生变化。Inconel 690 合金尚未发现 SCC 问题，这可能与其表面生成的稳定的氧化膜有关。

参考文献

[1] Sunil K B, Balla S P, Vivekanand K, et al. Methods for making alloy 600 resistant to sensitization and intergranular corrosion [J]. Corros. Sci., 2013, 70: 55

[2] Ashour E A, Schneider F, Mummert K, et al. Stress corrosion cracking of Inconel 600 in aqueous solutions at elevated temperature Part II: Effects of chloride and sulphate ions on the electrochemical behaviour of Inconel 600 [J]. Mater. Corros., 1997, 48(7): 409

[3] Xiao J, Prud'homme N, Li N, et al. Influence of humidity on high temperature oxidation of Inconel 600 alloy: Oxide layers and residual stress study [J]. Appl. Surf. Sci., 2013, 284: 446

[4] Kulka M, Dziarski P, Makuch N, et al. Microstructure and properties of laser-borided Inconel 600-alloy [J]. Appl. Surf. Sci., 2013, 284: 757

[5] Hwang S S, Kim H P. SCC analysis of alloy 600 tubes from a retired steam generator [J]. J. Nucl. Mater., 2013, 440(1-3): 129

[6] Dutta R S, Tewari R, De P K. Effects of heat-treatment on the extent of chromium depletion and caustic corrosion resistance of Alloy 690 [J]. Corros. Sci., 2007, 49(2): 303

[7] Li X H, Wang J Q, Han E H, et al. Corrosion behavior for Alloy 690 and Alloy 800 tubes in simulated primary water [J]. Corros. Sci., 2013, 67: 169

[8] Tan J B, Wu X Q, Han E H, et al. Role of TiN inclusion on corrosion fatigue behavior of Alloy 690 steam generator tubes in borated and lithiated high temperature water [J]. Corros. Sci., 2014, 88: 349

[9] Hur D H, Lee D H. Effect of solid solution carbon on stress corrosion cracking of Alloy 600 in a primary water at 360 ℃ [J]. Mater. Sci. Eng., 2014, A603: 129

[10] Scott P M. An overview of internal oxidation as a possible explanation of intergranular stress corrosion cracking of alloy 600 in PWRs [A]. Ninth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems—Water Reactors [C]. Newport Beach: TMS, 1999, 3

[11] Young B A, Gao X S, Srivatsan T S, et al. The response of alloy 690 tubing in a pressurized water reactor environment [J]. Mater. Design, 2007, 28(2): 373

[12] Flis J. Role of oxide films in stress corrosion cracking of mild steel in nitrate solutions [J]. Corros. Sci., 1975, 15(6-12): 553

[13] Cubicciotti D. Equilibrium chemistry of nitrogen and potential-pH diagrams for the Fe-Cr-H_2O system in bwr water [J]. J. Nucl. Mater., 1989, 167: 241

[14] Combrade P, Scott P M, Foucault M, et al. Oxidation of Ni base alloys in PWR water: oxide layers and associated damage to the base metal [A]. Proceedings of the 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors [C]. Slat Late City: TMS, 2005, 883

[15] Machet A, Galtayries A, Zanna S, et al. XPS and STM study of the growth and structure of passive films in high temperature water on a nickel-base alloy [J]. Electrochim. Acta, 2004, 49(22/23): 3957

[16] Sennour M, Marchetti L, Martin F, et al. A detailed TEM and SEM study of Ni-base alloys oxide scales formed in primary conditions of pressurized water reactor [J]. J. Nucl. Mater., 2010, 402(2/3): 147

[17] Kumai C S, Devine T M. Influence of oxygen concentration of 288 ℃ water and alloy composition on the films formed on Fe-Ni-Cr alloys [J]. Corrosion, 2007, 63(12): 1101

[18] Kumai C S, Devine T M. Oxidation of iron in 288 ℃, oxygen-containing water [J]. Corrosion, 2005, 61(3): 201

[19] Nakamura K, Era S, Ozaki Y, et al. Conformational changes in seventeen cystine disulfide bridges of bovine serum albumin proved by Raman spectroscopy [J]. FEBS Lett., 1997, 417(3): 375

[20] Kadleikova M，Breza J, Vesely M, et al. Raman spectra of synthetic sapphire [J]. Microelectr. J., 2001, 32(12): 955

[21] Wang F, Harrington S, Devine T M. *In situ* investigation of the passive films formed on chromium in aqueous (pH=8.4) borate buffer and aqueous chloride solutions [J]. Electrochem. Soc. Trans., 2007, 3(31): 39

[22] Oblonsky L J, Devine T M. A surface enhanced Raman spectroscopic study of the passive films formed in borate buffer on iron, nickel, chromium and stainless steel [J]. Corros. Sci., 1995, 37(1): 17

[23] Wang F, Devine T M. In-situ surface enhanced Raman spectroscopy investigation of surface film formed on nickel and chromium in high-temperature and high-pressure water [J]. Atomic Energy Sci. Technol., 2013, 47(Suppl.): 7

[24] Farrow R L, Benner R E, Nagelberg A S, et al. Characterization of surface oxides by Raman spectroscopy [J]. Thin Solid Films, 1980, 73(2): 353

[25] Chen M, Shu J F, Xie X D, et al. Natural $CaTi_2O_4$-structured $FeCr_2O_4$ polymorph in the Suizhou meteorite and its significance in mantle mineralogy [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2003, 67(20): 3937

[26] Marchetti L, Perrin S, Wouters Y, et al. Photoelectrochemical study of nickel base alloys oxide films formed at high temperature and high pressure water [J]. Electrochim. Acta, 2010, 55(19): 5384

[27] Panter J, Viguier B, Cloue J M, et al. Influence of oxide films on primary water stress corrosion cracking initiation of alloy 600 [J]. J. Nucl. Mater., 2006, 348(1/2): 213

[28] Kim J H, Hwang S. In-situ raman spectroscopic study of oxide films on alloy 600 in simulated PWR water [A]. Eleventh International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors [C]. Stevenson: ANS, 2003, 51

